

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2004

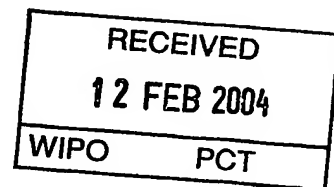
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-197750
[ST. 10/C]: [JP2003-197750]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

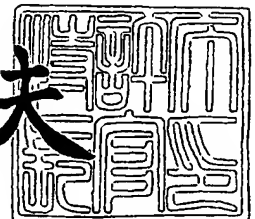


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155160

【提出日】 平成15年 7月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 15/085

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 辻 純平

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 石野 勝

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-371731

【出願日】 平成14年12月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 クメンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し α -メチルスチレンと水とし、次いで該反応液を水添触媒に供してクメンを製造する方法。

【請求項 2】 脱水触媒が活性アルミナである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 水添触媒が周期律表 10 族または 11 族の金属を含む触媒である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 金属がパラジウムまたは銅である請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 脱水触媒と水添触媒が単一の固定床流通反応器に充填されている請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 製造方法が下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法の一部である請求項 1 記載の方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、クメンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンに変換し、次に水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換するクメンの製造方法は公知である（たとえば、非特許文献1参照）。しかしながら、公知となっている技術情報では、低コストで効率よくクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

【0003】**【非特許文献1】**

European Chemical News Volume 74 Number 1947 5-11 March 2001

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供する点にある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し α -メチルスチレンと水とし、次いで該反応液を水添触媒に供してクメンを製造する方法に係るものである。

【0006】**【発明の実施の形態】**

本発明の第一の反応は、脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンと水に変換する反応である。

【0007】

脱水触媒としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、反応液との分離、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

【0008】

脱水反応の好ましい実施態様は次のとおりである。

【0009】

脱水反応は通常、クミルアルコールを触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、水素も触媒へフィードされる。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000 kPaであることが有利である。脱水反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

【0010】

本発明の第二の反応は、脱水反応で得た α -メチルスチレンと水を水添触媒に供し、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換する反応である。

【0011】

水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

【0012】

水添反応の好ましい実施態様は次のとおりである。

【0013】

水添反応は通常、 α -メチルスチレンと水素を触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、脱水反応において発生した水も触媒へフィードされる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用される α -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば α -メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水添反応温度は一般に 0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は 100～1000 kPa であることが有利である。

【0014】

本発明の最大の特徴は、クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し α -メチルスチレンと水とし、次いで水添触媒に供して連続的に実施する点にある。

【0015】

その好ましい実施態様は次のとおりである。

【0016】

本発明の方法は、固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。連続法のリアクターは、断熱リアクター、等温リアクターがあるが、等温リアクターは除熱をするための設備が必要となるため、断熱リアクターが好ましい。断熱リアクターの場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方 α -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。結果的には発熱量のほうが大きいために、リアクター入口温度よりも出口温度のほうが高くなる。反応温度および圧力は、脱水反応後の α -メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は 150 から 300℃が好ましく、反応圧力は 100 から 2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応出口において水が凝集し、水添触媒の性能を低下させてしまう。ま

た圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

【0017】

水素は固定床反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでもフィードすることができるが、脱水触媒の活性からみて固定床反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝集しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また反応器出口において未反応の水素は、気液分離操作の後にリサイクルして再使用できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器入口にリサイクルして使用することも可能である。

【0018】

脱水触媒の量はクミルアルコールが十分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。水添触媒の量は α -メチルスチレンが十分に転化する量であればよく、 α -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は多段のリアクターとすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、イナータな充填物で仕切りをつけてもかまわない。

【0019】

本発明の方法は、下記の脱水工程および水添工程として行われ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量の

プロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【0020】

酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずにも実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常、反応温度は $50 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、反応圧力は大気圧から 5 MPa の間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、 NaOH 、 KOH のようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。クメン酸化で得られたクメンハイドロパーオキサイドは苛性洗浄や水洗をして精製することができる。また、蒸留濃縮によって工面ハイドロパーオキサイドを濃縮したり、脱水したりしても良い。

【0021】

エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドと過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程である。

【0022】

触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下を得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合した Ti を含有する、いわゆる Ti -シリカ触媒が好ましい。たとえば、 Ti 化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいは Ti を含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0023】

エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

【0024】

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

【0025】

エポキシ化反応温度は一般に 0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は 100～10000 kPa であることが有利である。

【0026】

固体触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

【0027】

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン／クメンハイドロパーオキサイドのモル比は 2／1～50／1 であることが好ましい。該比が過小であると反応速度が低下して効率が悪く、一方該比が過大であるとリサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする。

【0028】

脱水工程および水添工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを得、さらに水添することによりクメンを得、該クメンを

酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程であり、前記のとおりである。リサイクルクメンは酸化へ戻す前に、蒸留精製やアルカリ洗浄・水洗等によって精製してもよい。

【0029】

上記の特徴的な方法とすることにより、本発明が解決しようとする課題が解決できる。

【0030】

【実施例】

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を活性アルミナおよび60重量%銅／シリカの順で充填した単一のリアクターにアップフローで流通させた。この時の圧力は1MPaG、温度はリアクター入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14cm/sec（常温・常圧）であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅／シリカ出口の α -メチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

【0031】

実施例 2

反応圧力を1.4MPaG、水素をクミルアルコールの2.0倍モル使用したほかは実施例1と同様に行なった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅／シリカ出口の α -メチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

【0032】

実施例 3

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を活性アルミナおよび0.05重量%パラジウム／アルミナの順で充填した単一のリアクターにアップフローで流通させた。この時の圧力は1.4MPaG、温度はリアクター入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14

cm/sec (常温・常圧) であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は 99%、パラジウム／アルミナ出口の α -メチルスチレンの転化率は 99%、全体でのクメン選択率は 99% であった。

【0033】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供する。

【解決手段】 クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し α -メチルスチレンと水とし、次いで該反応液を水添触媒に供してクメンを製造する。下記の工程を含む方法の一部として用いられ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197750
受付番号	50301179000
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 7 月 22 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
--------	-----------

【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
----------	--

【氏名又は名称】	久保山 隆
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
--------	-----------

【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
----------	--

【氏名又は名称】	中山 亨
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
--------	-----------

【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友 化学知的財産センター株式会社
----------	--

【氏名又は名称】	榎本 雅之
----------	-------

特願 2003-197750

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社